

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE — N° 154

Laboratoire de Chimie organique et de Toxicologie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

CONTRIBUTION
A LA
TOXICOLOGIE DU MERCURE

PROCÉDÉS DE RECHERCHE DE CE MÉTAL DANS L'AIR

THÈSE
POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(SECTION DE PHARMACIE)

Présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 4 Juillet 1930

PAR

Ph. GUÉLY

Pharmacien de 1^{re} classe

Né à Crémieu (Isère), le 17 Mars 1882



LYON ET VILLEURBANNE
ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE

P. PINTAPARIS, Directeur

1930

CONTRIBUTION
A LA
TOXICOLOGIE DU MERCURE

PROCÉDÉS DE RECHERCHE DE CE MÉTAL DANS L'AIR



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE — N° 154

Laboratoire de Chimie organique et de Toxicologie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

CONTRIBUTION

A LA

TOXICOLOGIE DU MERCURE

PROCÉDÉS DE RECHERCHE DE CE MÉTAL DANS L'AIR

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(SECTION DE PHARMACIE)

Présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie .

Le 4 Juillet 1930

PAR

Ph. GUÉLY

Pharmacien de 1^{re} classe

Né à Crémieu (Isère), le 17 Mars 1882



LYON ET VILLEURBANNE
ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE

P. PINTAPARIS, Directeur

1930

PERSONNEL DE LA FACULTÉ



Doyen honoraire M. L. HUGOUNENQ
Doyen M. J. LEPINE.
Assesseur..... M. ROLLET.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. AUGAGNEUR, CAZENEUVE, ROQUE, LANNOIS

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. PIC.
Cliniques chirurgicales	PAVIOT.
Clinique obstétricale et Accouchements.....	TIXIER.
Clinique ophtalmologique	BERARD.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.....	VORON.
Clinique neurologique et psychiatrique.....	ROLLET.
Clinique des maladies des enfants.....	NICOLAS.
Clinique des maladies des femmes.....	LEPINE (J.).
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	MOURIQUAND.
Clinique des maladies des voies urinaires.....	VILLARD.
Clinique chirurgicale, infantile et orthopédie.....	COLLET.
Physique biologique, Radiologie et Physiothérapie...	ROCHET.
Chimie biologique et médicale.....	NOVE-JOSSERAND
Chimie organique et Toxicologie.....	CLUZET.
Matière médicale et Botanique.....	HUGOUNENQ.
Parasitologie et Histoire naturelle médicale.....	MOREL.
Anatomie	BRETIN.
Histologie	GUIART.
Physiologie	LATARJET.
Pathologie interne	POLICARD.
Pathologie et Thérapeutiques générales.....	DOYON.
Anatomie pathologique	FROMENT.
Chirurgie opératoire	CADE.
Médecine expérimentale et comparée et bactériologie.	FAVRE.
Médecine légale	PATEL.
Hygiène	ARLOING (F.).
Thérapeutique	ETIENNE MARTIN.
Pharmacie	COURMONT (P.)
Hydrologie thérapeutique et climatologie.....	SAVY.
	LEULIER
	PIERY.

PROFESSEURS TITULAIRES SANS CHAIRE

Chargé d'un cours de Pathologie externe.....	MM. VALLAS.
— — Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN.
— — Chimie minérale	BARRAL.
— — Urologie	GAYET.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Anatomie topographique	MM. THIEVENOT (Léon)
Puériculture et hygiène de la première enfance.....	RHENTER.
Chirurgie expérimentale	TAVERNIER.
Applications du radium.....	NOGIER.
Stomatologie	TELLIER.

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
GARIN.	MAZEL.	DUMAS.	ROCHET (Ph.).
TRILLAT.	SANTY.	DUFOURT.	WERTHEIMER.
SARVONAT	DUNET.	DEVIC.	GATE.
FLORENCE (G.).	CHALIER (André)	GABRIELLE.	BERNHEIM.
ROCHAIX.	CHALIER (Joseph)	MANCEAU.	DECHAUME.
RHENTER.	NOËL.	MARTIN (Joseph)	POLLOSSON.

M. BAYLE, Secrétaire

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. MOREL, Président. — M. BARRAL, Assesseur.
MM. BRETIN et LEULIER, Professeurs.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE :

J.-PIERRE GUÉLY, mon Père,

ERNEST GUÉLY, mon Oncle,

EDOUARD DUFAYARD, mon Beau-Père,

qui, tous trois Pharmaciens, honorèrent
grandement notre profession.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. MOREL,

Chevalier de la Légion d'honneur.

A MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR BARRAL,

Chevalier de la Légion d'honneur.

MONSIEUR LE PROFESSEUR BRETIN,

Chevalier de la Légion d'honneur.

MONSIEUR LE PROFESSEUR LEULIER,

Chevalier de la Légion d'honneur.

INTRODUCTION

Nombreuses sont les substances minérales dont le contact habituel expose ceux qui les manipulent à des intoxications chroniques souvent redoutables. Parmi celles-ci le mercure semble jouer un rôle prédominant par sa haute toxicité d'abord et aussi par la facilité avec laquelle, soit en nature soit sous forme de sel, il peut pénétrer dans l'organisme humain.

En effet, les voies que peut emprunter le mercure pour être absorbé par nos divers organes, sont multiples. A côté de la pénétration par la voie gastrique, qui conduit aux intoxications graves dans le cas des composés mercuriels solubles ou pouvant se solubiliser dans les liquides de l'estomac ou de l'intestin, l'on doit faire une large part aux autres modes de pénétration, dont certains mêmes sont si actifs qu'on a eu l'idée de les utiliser dans un but thérapeutique.

Le contact prolongé avec l'épiderme du mercure finement divisé ou de ses sels, suffit à occasionner une absorption notable du toxique, et l'on conçoit combien cette pénétration peut être encore plus active lorsqu'elle s'exerce au niveau des muqueuses. Dans la vie journalière, ces conditions de contact entre les surfaces épider-

miques et les composés mercuriels sont constamment réalisées chez les ouvriers manipulant d'une façon habituelle ces composés qui les imprègnent sous forme de poussières ou de crasses.

Il existe une forme plus insidieuse de pénétration sous laquelle le mercure peut produire l'intoxication chronique, même chez des ouvriers ne le manipulant pas directement. C'est celle où il est absorbé sous forme de vapeurs dans l'air.

Le mercure métallique émet des vapeurs à toutes températures. Aux températures ordinaires, leur tension est faible: 0 mm. 00047 à 0°; 0 mm. 00080 à 10°; 0 mm. 00140 à 15°; 0 mm. 00133 à 20° [17]. Cependant, l'émission se produit d'une façon continuelle et très appréciable. Il suffit de suspendre un papier imprégné de nitrate d'argent ammoniacal dans une pièce où se trouve une petite quantité de mercure en contact avec l'atmosphère, pour observer, à la température ordinaire, en moins de 24 heures, un noircissement caractéristique du réactif.

Ces vapeurs très lourdes (environ sept fois plus lourdes que l'air [17 et 6]) diffusent cependant très facilement, ainsi que l'a montré BLOMQUIST au cours de recherches dans les bâtiments de l'Université d'Upsal.

La manipulation du mercure dans une salle mal ventilée suffit à entretenir dans l'atmosphère une quantité notable de vapeurs mercurielles. A plus forte raison ces vapeurs peuvent-elles devenir très dangereuses lorsque le local où elles s'émettent est utilisé comme étuve à la température de 60 à 70°, ainsi que le fait se produit dans l'industrie de la préparation du feutre à partir des poils de lapin.

A côté des vapeurs mercurielles proprement dites, le mercure peut encore se rencontrer dans l'air de certains ateliers, soit sous forme de poussières mercurielles résultant de la dispersion de composés pulvérulents, soit sous forme de poussières organiques imprégnées de sels de mercure. Dans certaines industries, le rôle de ces poussières peut prendre une importance capitale.

Les mines et surtout l'extraction par grillage du cinabre constituent une abondante cause de production de vapeurs mercurielles. Toutefois, dans ces établissements, les contacts avec le toxique sont si multiples qu'il est difficile de faire la part exacte qui revient aux vapeurs dans les cas d'hydrargyrisme constatés.

La fabrication de nombreux appareils de physique, particulièrement des thermomètres, expose fréquemment les ouvriers aux intoxications provoquées par les vapeurs. De même, le fonctionnement de certains interrupteurs électriques rotatifs a pu quelquefois, par suite de la chaleur dégagée par les étincelles de rupture, amener des intoxications lorsque le fonctionnement avait lieu en atmosphère confinée (à bord de torpilleurs ; dans certaines installations de radiographie [6]).

De nombreuses industries utilisent également le mercure, notamment pour l'amalgame à d'autres métaux (étamage des glaces, zincs amalgamés ; autrefois : dorure au mercure). On a signalé également l'utilisation de certaines couleurs, papiers peints ou fleurs artificielles dans la fabrication desquels entreraient des sels de mercure.

En présence du danger que représentait la manipulation du mercure (et peut-être aussi afin de réduire les pertes d'une substance d'un prix élevé), les industriels

en sont arrivés à modifier peu à peu leurs procédés, tendant à réduire ainsi les causes d'hydrargyrisme.

Il existe toutefois encore actuellement une industrie qui, tant par les vapeurs de mercure qu'elle émet, que par les poussières hydrargyriques qu'elle remue, peut passer pour très dangereuse si le maximum de précautions n'est pas pris contre les risques d'intoxication. C'est l'industrie des « Couperies de poils ».

Le poil de lapin destiné à la fabrication du feutre doit, pour acquérir la propriété de feutrer, être au préalable imprégné de « Secret ». Ce « Secret » est une solution de nitrate acide de mercure qui modifie la constitution du poil et lui confère la propriété recherchée. L'ouvrier qui prépare cette solution par addition de mercure métallique à l'acide nitrique est exposé aux émissions de vapeurs mercurielles et de vapeurs nitreuses résultant de la réaction ; il applique ensuite ce « Secret » sur les peaux d'où la solution en excès ruisselle, imprégnant les tables de travail. Les peaux ainsi traitées sont séchées dans des étuves à 60° ou 70°, et enfin les poils sont brossés et coupés.

Ces opérations successives entraînent évidemment une abondante production de vapeurs mercurielles et nitreuses, de plus elles répandent dans l'atmosphère de nombreuses poussières toxiques provenant de l'évaporation de la solution de sécrétage et des poils imprégnés qui renferment du mercure soit libre, soit combiné à la kératine [5 et 3].

La toxicité des vapeurs et des poussières mercurielles ainsi introduites par les voies respiratoires, semble se manifester par les mêmes accidents chroniques que les

autres intoxications mercurielles. Toutefois, MERGET prétend qu'en ce qui concerne les vapeurs, celles-ci ne seraient toxiques qu'à haute dose et que les troubles nerveux constatés seraient dus plutôt aux gouttelettes projetées et aux poussières renfermant des corps plus solubles et plus toxiques que les vapeurs.

Par ailleurs, les expériences faites par BLOMQUIST à l'Institut physiologique de l'Université d'Upsal, semblent bien démontrer une corrélation entre la présence de vapeurs mercurielles et les symptômes d'hydrargyrisme observés sur le personnel ; car c'est surtout sous cette forme de vapeurs qu'existait le mercure, celles-ci étant produites dans la salle réservée à l'analyse des gaz où se manipulaient de grandes quantités du métal.

Quoi qu'il en soit, au point de vue toxicologique, ce qu'il importe de considérer, c'est plutôt l'ensemble des produits inhalés. D'ailleurs étant donnée l'absorption continuelle, au cours de la journée de travail, de grandes quantités d'air, il suffit d'une faible teneur en mercure par mètre cube d'air (quelques dixièmes de milligrammes) pour risquer de voir apparaître l'intoxication mercurielle au bout de quelques mois (trois mois et demi environ chez les sujets observés à Upsal).

Aussi les entreprises où les ouvriers sont exposés aux dangers de l'hydrargyrisme ont-elles été « classées » par les Services de l'Hygiène et ces établissements sont-ils astreints à prendre continuellement les plus grandes précautions vis-à-vis des vapeurs et des poussières mercurielles (ventilation, balayage humide, vêtements spéciaux, etc.).

Nombreux également sont les procédés qui ont été

préconisés pour neutraliser ou absorber ces vapeurs. On a recommandé notamment de fixer les vapeurs de mercure au moyen de certains métaux, l'aluminium par exemple, qui activé par de faibles doses de mercure, s'oxyde rapidement à l'air, se transformant en alumine. TARUGI [35] se basant sur le même principe, a proposé l'emploi d'un masque avec grille d'aluminium. BLOMQUIST recommande l'emploi de lames de zinc qui subissent l'amalgame d'une façon remarquable. Enfin, contre les fines gouttelettes de mercure qui s'infiltrant dans les interstices des planchers, y constituant des réserves susceptibles d'entretenir des vapeurs, on a recommandé le balayage à la fleur de soufre, substance destinée à fixer le métal.

C'est donc en réalité un véritable problème d'hygiène qui est posé par l'hydrargyrisme dû aux vapeurs et aux poussières mercurielles contenues dans l'atmosphère de certains ateliers. Ce problème est d'autant plus important que par suite de la haute toxicité spécifique du mercure et aussi de la continuité de l'absorption, du fait de la respiration, les intoxications le plus souvent chroniques sont causées par de très faibles doses de poison sournoisement mêlé à l'atmosphère.

C'est pour ces raisons que l'on a été amené à demander aux méthodes toxicologiques de dosage du mercure dans l'air une extrême sensibilité et, partant, l'usage de manipulations d'une grande délicatesse.

MÉTHODES DE DOSAGE DE LA VAPEUR DE MERCURE DANS L'AIR

Les méthodes de dosage des vapeurs mercurielles contenues dans l'air comportent un certain nombre d'opérations bien distinctes. Nous étudierons successivement les divers procédés :

- I. — De prélèvement de l'air à analyser ;
- II. — De fixation du mercure contenu dans l'air ;
- III. — De détection simple de la vapeur de mercure ;
- IV. — De dosage du mercure fixé.

I. — Prélèvement de l'air à analyser.

Les quantités de mercure en suspension dans l'atmosphère étant relativement faibles, il est nécessaire pour en opérer le dosage de prélever un volume d'air assez considérable et de mesurer ce volume d'une façon aussi exacte que possible. Ce problème du prélèvement de l'air qui paraît assez simple est dans la pratique assez difficile à résoudre, du fait qu'il est nécessaire de n'avoir à transporter que des appareils légers et peu volumineux.

A. HÉBERT et F. HEIM [19] se sont attachés à résoudre ce problème et ont envisagé les différents appareils utilisables. Pour eux, la pompe est à rejeter, car elle a l'inconvénient de nécessiter un moteur et un compteur à gaz. Le ventilateur ne produit que des dépressions insuffisantes pour faire circuler l'air dans les appareils ; quant à l'aspirateur à soufflet, constitué par un soufflet cylindrique qui se développe sous la traction de poids accrochés à sa partie inférieure, il serait assez pratique au point de vue transport et robustesse, malheureusement les fuites fréquentes aux jointures du soufflet sont souvent cause d'erreurs.

Finalement, HÉBERT et HEIM ont mis au point un dispositif assez pratique. Ce dispositif est constitué par deux flacons placés en sens inverse, l'un au-dessus de l'autre, et communiquant par un jeu approprié de tubulures. Au préalable, le flacon supérieur a été rempli d'eau ; en mettant en communication les tubulures, il laisse écouler son eau dans le flacon inférieur, aspirant ainsi un volume d'air égal à celui de l'eau qui s'écoule. Lorsque le flacon supérieur est vide, il suffit de retourner l'appareil pour que le flacon inférieur qui s'est rempli d'eau prenne à son tour la position supérieure de telle façon que par écoulement de son contenu, il produise l'aspiration d'une nouvelle quantité d'air.

On peut, certaines fois également, utiliser la trompe à eau munie d'un compteur à gaz [6] ; mais dans la généralité des cas, il semble bien que le dispositif le plus pratique soit celui décrit ci-dessus ou tout autre variante utilisant le même principe.

II. — Fixation du mercure contenu dans l'air.

La nécessité d'opérer le dosage sur un volume d'air considérable (de un à quatre mètres cubes suivant les auteurs) interdit pratiquement le transport de la prise d'essai au laboratoire. Il est donc nécessaire de procéder sur place par un réactif approprié, à la fixation du mercure contenu dans l'air au fur et à mesure du prélèvement de celui-ci.

De nombreuses substances ont été proposées pour cette fixation :

NORDLANDER [32] préconise le sulfure de sélénium obtenu par fusion du soufre et du sélénium. Ce sulfure, après certaines conditions de préparation, donne un noircissement très net à la vapeur de mercure. On pourrait donc utiliser ce noircissement sous forme de papier au sulfure de sélénium dont le changement de teinte serait proportionnel à la teneur en vapeurs mercurielles et à la durée de l'exposition. Ce procédé, toutefois, ne paraît pas très pratique et les seuls réactifs qui aient été habituellement utilisés sont :

L'iode, soit en paillettes (KUNKEL), soit en solution dans l'iodure de potassium (HÉBERT et HEIM [18]) ;

La vapeur d'acide nitrique (MÉNIÈRE [28]) ;

Le chlore, puis le barbotage dans l'acide chlorhydrique (BLOMQUIST [6]) ;

L'aluminium (TARUGI [35], HÉBERT et HEIM [18]) ;

L'or (Formulaire des Hôpitaux militaires [15], essais de HÉBERT et HEIM [18], TREADWELL et M. BOLL [37].

En ce qui concerne la méthode de fixation par les métaux, il est malheureusement très difficile de se pro-

curer l'or et l'aluminium complètement exempts de cuivre ou de fer ; or ces derniers donnent avec certains réactifs (hydrogène sulfuré, diphénylcarbazide) des réactions parasites très gênantes.

Pour l'utilisation des autres méthodes de fixation, la technique en sera décrite par la suite avec les méthodes de dosage elles-mêmes.

III. — Procédés de détection simple de la vapeur de mercure.

Certains procédés qui permettent la détection de la vapeur de mercure utilisent des réactions qui, quoique très sensibles ne peuvent convenir au dosage. C'est ainsi que le procédé au sélénium déjà décrit ne convient guère qu'à la recherche qualitative.

Le papier au nitrate d'argent ammoniacal donne également un noircissement très sensible, malheureusement il est influencé aussi par l'hydrogène sulfuré.

TREADWELL [36] fait passer 60 litres de l'atmosphère suspect dans un tube contenant une feuille d'or qui amalgame le mercure en vapeur. Il introduit ensuite cette feuille dans un tube de Gessler qu'il emplit d'hydrogène. Faisant alors jaillir l'étincelle, il observe au spectroscopie les raies caractéristiques du mercure (ligne 5460 U. A. verte et 4360 U. A. indigo), cette dernière n'étant visible que pour les fortes teneurs. D'après l'auteur, ce procédé serait plus sensible que celui qui emploie la distillation en tube effilé avec caractérisation en iodure de mercure.

IV. — Dosage du mercure fixé.

A) — RÉACTIONS PERMETTANT LE DOSAGE DE FAIBLES

QUANTITÉS DE MERCURE.

Nombreuses sont les méthodes permettant le dosage du mercure dans ses sels et beaucoup de celles-ci sont utilisables dans le cas qui nous occupe, c'est-à-dire dans le cas où le milieu examiné n'a qu'une très faible teneur en mercure.

HEIM et HÉBERT ont classé ces méthodes ; nous nous contenterons de rappeler, après ces auteurs, les principales d'entre elles :

a) *Les méthodes pondérales* emploient la précipitation soit du métal, soit de l'une de ses combinaisons insolubles.

Le métal lui-même est précipité ordinairement par des réducteurs : chlorure staneux (SOUBEIRAN), acide hypophosphoreux (MOSER et M. NIESSNER [31]), sulfate d'hydrazine (DUCCINI [14]), ou par l'électrolyse pour laquelle les techniques préconisées sont très nombreuses (1). On l'a précipité également par d'autres bases ou d'autres métaux : la chaux (CUMMING et MACLEOD), le zinc (FRANÇOIS), le cuivre (EVANS et CLARKE).

(1) Depuis la publication de HEIM et HÉBERT : BUCHTALA [10], LOMHOLT et CHRISTIANSEN [26], GUZMAUN et POCH [16], W. BOTTGER [7], KLING et LASSIEUR [22 et 24], A. DE MEENS [20].

Parmi les composés insolubles précipités, le protochlorure et le sulfure ont été les plus utilisés.

L'inconvénient de ces méthodes pondérales est que les très faibles quantités de mercure recueillies dans le dosage de la vapeur dans l'air rendent extrêmement délicates des pesées déjà difficiles par suite des précautions que nécessite la dessiccation de précipités très volatils.

b) *Les méthodes volumétriques* sont très variées, mais de sensibilité et même d'exactitude assez différentes

Les plus usuelles utilisent soit la précipitation par addition de la liqueur mercurique à une solution titrée d'iodure de potassium, soit la précipitation par excès de cyanure de potassium et titrage de cet excès par le nitrate d'argent.

Avec le sulfocyanure d'ammonium, il est possible d'effectuer pour le mercure les mêmes dosages que pour l'argent (VOLHARD, COHN, ROBERTSON [18], MINOT [29]).

Les méthodes alcalimétriques sont également utilisables (LESCOEUR [25], BILMANN et THAULOW [4]).

Certaines méthodes potentiométriques utilisent les chutes de potentiel qui se produisent dans certaines conditions (par exemple la réduction en mercure métallique par le chlorure de titane (ZINTL et RIENACKER [39], TREADWELL et WEISS [37], ATANASIU [1]).

Enfin, tout récemment, on a proposé (D. BROUN, F. KAYSER et J. SFIRAS [9] d'utiliser, particulièrement pour le dosage du mercure dans l'urine et les organes, une méthode dérivée de celle de BAUDOIN et LEWIN et basée sur l'isolement du mercure à l'état de sulfure de mercure, redissolution du précipité dans l'hypobromite,

réduction par le formol, puis dosage iodométrique par action d'une solution acide d'iodate de potassium. La sensibilité de cette méthode serait de l'ordre de un demi à deux centigrammes.

c) *Les méthodes colorimétriques* présentent pour nous un intérêt tout particulier. Elles se prêtent en effet très commodément aux dosages de faibles quantités de mercure.

Certaines consistent à distiller dans un tube effilé le mercure réduit par l'un des procédés de l'analyse pondérale, puis à traiter le dépôt métallique obtenu par des vapeurs d'iode qui le transforment en biiodure de mercure. On obtient ainsi des anneaux que l'on compare à d'autres formés dans les mêmes conditions avec des quantités de mercure connues (MAYER, LUDWIG, FURBRINGER [18], BOOTH, SCHREIBER et ZWICK [8]).

D'autres méthodes préfèrent produire le précipité noir du sulfure de mercure au sein de solutions diluées (VIGNON, JOLLES) et même ammoniacales et gommées (KOHN-ABREST [23]). Les suspensions noires obtenues sont alors comparées avec des étalons.

Les taches que produisent les métaux amalgamés (particulièrement le cuivre) sur le papier au nitrate d'argent ammoniacal ont été utilisées par MERGET, HÉBERT et HEIM [18 et 21], G. VITTE [38].

Enfin, l'une des réactions colorées les plus brillantes du mercure, la réaction à la diphénylcarbazine du Professeur CAZENEUVE, a été mise en œuvre dans certaines techniques (MÉNIÈRE [28], Formulaire des Hôpitaux militaires [15]).

La préparation de la diphénylcarbazine peut être facilement effectuée au laboratoire, d'après les indications de CAZENEUVE et MOREAU [11 et 12]. Les dérivés métalliques très nombreux et colorés qui correspondent à des substitutions dans la diphénylcarbazine en font un réactif très sensible de beaucoup de métaux, du mercure en particulier. Le réactif s'emploie en solution récente à 1 % dans l'alcool. Avec le cuivre, il donne une coloration violette passant dans le sulfure de carbone, le chloroforme ou la benzine (une goutte d'acide azotique la détruit). Avec le mercure, la réaction se produit dans les mêmes conditions, mais la coloration est bleu pensée et persiste après addition de une goutte d'acide azotique concentré. Cette réaction se produit avec tous les sels mercuriques, sauf les bromures, iodures et cyanures.

Les composés ferriques donnent également une coloration rouge, mais décolorable par une goutte d'acide acétique ou le ferrocyanure de potassium.

Les chromates donnent une coloration violette, mais qui ne passe pas dans la benzine.

En général, toutes ces réactions sont beaucoup plus sensibles si l'on prend soin de faire passer la coloration dans le chloroforme ou dans l'un des solvants indiqués.

B) — PRINCIPALES MÉTHODES DE DOSAGE.

Si, dans les divers milieux que l'on peut rencontrer en toxicologie, le dosage du mercure présente souvent de grandes difficultés, il est certainement un cas où il est nécessaire de s'adresser aux méthodes usant des procédés les plus délicats, afin d'isoler d'abord et de doser

ensuite ce métal, c'est lorsqu'il s'agit des vapeurs et des poussières contenues dans l'air. Les nombreux agents employés pour la fixation des vapeurs mercurielles et le grand nombre de techniques préconisées pour doser les infimes quantités de mercure recueillies témoignent par leur diversité des difficultés rencontrées dans ces recherches.

a) *Méthode de Hébert et Heim.* — Parmi les méthodes qui ont été mises en application d'une façon systématique, nous retiendrons tout d'abord la méthode préconisée par HÉBERT et HEIM en 1909 (18).

Pour l'établissement de leur technique, HÉBERT et HEIM ont tout d'abord procédé à différents essais de fixation de la vapeur de mercure. Ils s'adressèrent en premier lieu aux métaux : or ou aluminium, qui, sous la forme de feuilles très minces, étaient placés dans des tubes où circulaient lentement l'air à analyser et qui étaient pesés avant et après l'opération. Cette méthode de pesée dut être abandonnée, les différences de poids étant trop faibles par suite des minimes quantités de mercure recueillies, ce qui exposait à des erreurs considérables.

Ayant donc renoncé à la pesée, HÉBERT et HEIM essayèrent, après dissolution, des feuilles d'aluminium ou d'or, soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans l'eau régale, de précipiter le mercure par addition d'une solution d'hydrogène sulfuré ; malheureusement la présence de fer ou de cuivre presque constante dans les métaux livrés par le commerce, rendit le plus souvent la réaction impraticable.

Abandonnant alors le procédé par les métaux, les

auteurs s'adressèrent pour réaliser cette fixation à l'iode en solution dans l'iodure de potassium et ils conservèrent le dosage par précipitation en sulfure de mercure.

Voici le principe de leur technique : l'air à analyser est aspiré bulle à bulle à travers un tube absorbant du modèle courant. Ce tube est garni d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Le mercure se fixe alors sous forme de biiodure de mercure qui reste dissous dans l'excès d'iodure de potassium. L'opération terminée, la solution est traitée par l'hyposulfite de soude jusqu'à destruction complète de l'excès d'iode, puis ramenée au volume de 30 centimètres cubes. On ajoute alors 2 centimètres cubes de solution saturée d'hydrogène sulfuré. Il se forme du sulfure de mercure à l'état colloïdal, qui donne suivant quantité, une coloration brune plus ou moins foncée. On compare alors la teinte avec celles d'étalons obtenus à partir de solutions de titres connus.

Les auteurs ont procédé à des vérifications. Ils ont volatilisé par la chaleur des quantités connues de bichlorure ou de nitrate de mercure dans des enceintes déterminées (ballons de grandes dimensions). Les résultats leur ont montré que la fixation par ce procédé était absolument complète. La sensibilité de la méthode est celle de la détermination colorimétrique sur laquelle elle s'appuie et les auteurs estiment que dans les conditions où ils l'utilisent, elle serait de 0 mgr. 05 de mercure.

HÉBERT et HEIM ont également réalisé les dosages séparés des vapeurs et des poussières mercurielles. Ils retiennent les poussières au moyen d'un tube garni de coton de verre et qui est intercalé sur le passage de l'air avant le tube absorbant. Le coton de verre ayant retenu les

vapeurs mercurielles est ensuite lavé dans une solution d'iode iodurée où se dissout le mercure et le dosage est effectué comme dans le cas de vapeurs mercurielles. Les auteurs font toutefois remarquer que le coton de verre, se comportant comme corps poreux, adsorbe une partie des vapeurs mercurielles et que de ce fait la quantité de celles-ci trouvée au dosage est un peu plus faible que si le filtrage de l'air n'était pas effectué ; l'erreur, selon eux, serait cependant assez faible.

b) *Méthode de Blomquist*. — Une autre méthode, plus compliquée, mais intéressante en raison de l'originalité du procédé de fixation du mercure, est celle de BLOMQUIST [6], publiée en 1913 à titre posthume, par K. SJÖBERG : l'auteur rejette l'absorption par l'acide nitrique, parce que : « il a été constaté qu'il est difficile d'expulser l'acide nitrique sans perdre en même temps du mercure ».

Il utilise le chlore qui forme alors du bichlorure de mercure. Ce corps est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant une combinaison double : $\text{HgCl}_2 + n\text{HCl}$.

Pratiquement, on place dans la pièce où l'on veut effectuer le dosage une capsule contenant 5 à 10 grammes de chlorate de potasse et un grand excès d'acide chlorhydrique. Il se produit un dégagement de chlore. « Le chlorure de mercure est, comme le mercure, assez « volatil ; c'est pourquoi on peut admettre que la petite « quantité de chlorure de mercure dont il s'agit pour des « essais avec l'air se tient sûrement en la forme gazeuse « pendant le temps nécessaire à un essai, c'est-à-dire à

« peu près 10 heures ». Le dégagement de chlore terminé, à l'aide d'une trompe à eau munie d'un compteur à gaz, on produit une aspiration à travers trois cylindres d'une contenance chacun de 200 centimètres cubes. Le premier de ces cylindres contient de l'acide chlorhydrique à 5 %, renfermant 1 % de chlorure d'étain, le deuxième est rempli de perles de verre « pour rendre l'extraction du mercure aussi complète que possible » ; quant au troisième, on y a placé 100 centimètres cubes de solution de potasse à 5 %. On fait passer 4.000 litres d'air, « soit la quantité d'air qu'un adulte respire en une journée de 10 heures ». Le traitement préalable de l'air par le chlore est absolument nécessaire pour la fixation du mercure. Les solutions des trois cylindres sont ensuite réunies dans un ballon et les cylindres lavés avec de l'acide chlorhydrique renfermant des traces de chlore.

La technique du dosage est empruntée ensuite à FARUP. Les solutions acides sont neutralisées puis réacidifiées par l'acide chlorhydrique et chauffées au bain-marie vers 75°, pendant dix heures, avec de la poudre de zinc. La poudre de zinc, qui a amalgamé le mercure est alors retenue par filtration sur un tampon d'amiante. On lave, puis l'amalgame est à nouveau chauffé avec de l'acide chlorhydrique qui dissout le zinc. Une addition de chlorate de potasse produit alors du chlore qui transforme le mercure en bichlorure de mercure. On laisse refroidir, on filtre et on additionne le filtrat de 10 à 15 centimètres cubes de chlorure de zinc dans l'acide chlorhydrique. A une douce chaleur, le mercure est réduit. Si le précipité est visible, on le recueille sur un filtre en amiante d'or qui le retient complètement en

l'amalgamant. On sèche le filtre en y faisant passer un courant d'air (sans chauffer), puis on le pèse. Pour le débarrasser du mercure, on le porte au rouge clair. Il suffit alors de faire une deuxième pesée pour avoir par différence avec la première le poids du mercure recueilli.

Si la quantité de mercure est trop minime pour que le précipité soit appréciable, on introduit dans la solution une lame de laiton qui amalgame le mercure. Cette lame lavée ensuite à l'acétate de soude, à l'eau et à l'alcool, est introduite dans un tube étiré à son extrémité. On chauffe, le mercure distille dans la partie effilée et s'y condense en gouttelettes que l'on examine au microscope avec un grossissement de 120 à 150. La surface occupée et le nombre de globules de mercure obtenus permet d'apprécier la quantité de ce métal recueilli.

L'auteur a fait de nombreux essais dans les bâtiments de l'Université d'Upsal, ainsi que pour la marine suédoise, à bord de certains navires. Il rapporte ses résultats à 4.000 litres d'air (quantité inspirée en une journée de dix heures). La sensibilité de la méthode serait de l'ordre de 0 mgr. 10.

c) *Méthodes colorimétriques utilisant la réaction à la diphénylcarbazide.* — Les méthodes par pesées étant pratiquement très difficiles dans le cas du dosage de la vapeur de mercure dans l'air, c'est naturellement aux procédés basés sur la mensuration des taches ou sur l'intensité de coloration que l'on devra s'adresser de préférence. Les méthodes qui aboutissent à la production de biioduré de mercure dans un tube ou de taches noires sur du papier au nitrate d'argent ammoniacal procèdent

par mensuration, de même que la méthode de BLUMQUIST que nous venons de décrire. Les méthodes colorimétriques vraies sont d'un usage moins compliqué ; celle de HÉBERT et HEIM au sulfure de mercure, est déjà très simple, mais la réaction de choix qui devait tout naturellement être mise en œuvre pour la détermination colorimétrique de faibles quantités de mercure, est celle de CAZENEUVE à la diphénylcarbazine, réaction très brillante par l'intensité de la coloration bleue qu'elle donne avec les sels de mercure, même en solution très diluée.

Cette réaction est utilisée par le *Formulaire des Hôpitaux militaires* [15] pour un essai qualitatif. La technique opératoire qu'il préconise est celle-ci : On recueille l'air suspect dans des ampoules de verre, on y ajoute un peu d'acide nitrique, et après avoir fermé les ampoules à la lampe, on les porte 24 heures au bain-marie bouillant. L'acide nitrique est ensuite recueilli, les ampoules sont lavées et les eaux de lavage réunies à la solution nitrique. On évapore alors ce liquide dans le vide à une température ne dépassant pas 50° à 60°. Le résidu est repris par l'eau et la solution traitée par 5 centimètres cubes d'alcool à 40° saturé de diphénylcarbazine. On agite en présence de chloroforme, celui-ci prend une coloration bleu pensée avec un dix millième de mercure et rose violacé avec des proportions inférieures à un cent millième.

Cette méthode utilise, pour la fixation du mercure, l'acide nitrique chaud que l'on élimine ensuite par évaporation dans le vide, de façon à pratiquer la réaction à la diphénylcarbazine en milieu neutre.

La méthode de Mérière [28] utilise, elle aussi, l'acide nitrique bouillant pour la fixation du mercure contenu

dans l'air et met également en œuvre la réaction à la diphénylcarbazine.

L'appareil pour la fixation du mercure est constitué par deux ballons de 1.500 centimètres cubes de capacité, renfermant, le premier 125 grammes, le second 75 grammes d'acide nitrique pur concentré. Ces ballons portent un bouchon rodé à deux tubulures ; l'une des tubulures livre passage à un tube plongeant dans l'acide nitrique qui amène l'air à analyser ; l'autre tubulure conduit à un réfrigérant ascendant en forme de serpentin. Le deuxième ballon est monté de façon identique, sa tubulure d'entrée étant reliée à la sortie du réfrigérant du premier ballon.

Pour opérer la fixation du mercure, on place dans les deux ballons la quantité d'acide nitrique indiquée. Ayant ensuite ouvert la circulation d'eau des réfrigérants, on chauffe les ballons. Dès que l'ébullition s'établit et que l'acide nitrique commence à se condenser dans les serpentin, on procède à l'aspiration, à travers l'appareil, de l'air à analyser avec une trompe à eau et en contrôlant le volume aspiré par le moyen d'un compteur à gaz. Lorsque le volume d'air ainsi traité semble suffisant (100 à 1.000 litres), on arrête l'aspiration. Après refroidissement, on vérifie que l'opération a été bien conduite en s'assurant que le poids d'acide azotique n'a pas varié et l'on peut alors procéder au dosage en utilisant la réaction à la diphénylcarbazine.

Pour cela : « La solution acide, versée dans une capsule, est évaporée très lentement à 50°. Lorsqu'il ne reste plus que 4 ou 5 gouttes de liquide, on y verse 20 centimètres cubes d'eau distillée ».

La réaction de CAZENEUVE est pratiquée au moyen d'un réactif obtenu en faisant dissoudre à froid 0 gr. 25 de diphénylcarbazine dans 100 grammes d'alcool à 40° et filtrant au bout de vingt-quatre heures.

L'auteur fait remarquer que la réaction se produit bien dans les solutions d'azote mercurique « à la condition qu'elles soient très étendues, absolument pures et qu'elles ne contiennent pas, au début, plus de 0,5 % d'acide azotique ».

On divise alors les 20 centimètres cubes de la liqueur mercurielle précédemment obtenue en quatre portions de 5 centimètres cubes. A l'une de ces portions, on ajoute 1 centimètre cube de réactif. La coloration bleu de la diphénylcarbazine mercurique se produit. On compare alors cette coloration à celles obtenues en traitant de la même façon une série de dilutions d'azotate mercurique titrant depuis un dix-millième jusqu'à un cent-millième de mercure métallique. Les colorations vont du bleu pensée au rose violacé. Si la teinte obtenue est comparable à l'un des étalons de la gamme, on lit directement la teneur en mercure. Si la solution essayée titre plus de un dix-millième de mercure, l'auteur conseille de recourir à un dosage volumétrique au moyen d'une liqueur titrée d'iodure de potassium.

Cette méthode de MÉNIÈRE semble, à l'heure actuelle, la plus simple comme technique en ce qui concerne les recherches effectuées couramment au point de vue de l'hygiène des locaux industriels où se manipulent le mercure et ses dérivés. La fixation par les vapeurs d'acide azotique bouillant est très complète et les avantages pratiques d'une méthode colorimétrique utilisant une réac-

tion aussi sensible que la réaction de CAZENEUVE semblent s'adapter parfaitement à la solution des problèmes sanitaires courants.

C'est ainsi que M. le Professeur MOREL, dans son laboratoire de chimie organique et de toxicologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, s'est adressé à elle pour certaines de ses expertises. Toutefois, si la captation du mercure de l'air se fait facilement au moyen des dispositifs décrits (en aspirant soit avec la trompe à eau, soit par l'intermédiaire d'un réservoir de 200 litres rempli d'eau, que l'on vide un certain nombre de fois), la pratique de la réaction à la diphénylcarbazine sur les résidus de l'évaporation de l'acide nitrique ne lui a pas semblé d'une sécurité suffisante. Très souvent, en effet, la réaction s'est montrée négative ou douteuse alors que, si on électrolysait la solution avec une électrode en or et qu'on distillait le mercure ainsi fixé dans un tube effilé à un bout, on pouvait au moyen de vapeurs d'iode, mettre en évidence un dépôt de ce métal par formation de biiodure rouge ; fait qui indiquait bien la présence effective d'une assez notable quantité de mercure.

Aussi, sur les conseils de M. le Professeur MOREL, nous avons, dans son laboratoire, entrepris l'étude de la réaction à la diphénylcarbazine dans les conditions particulières où l'on doit l'utiliser pour la recherche du mercure dans l'air. Nous avons cherché à déterminer quelles étaient les conditions de teneur en acide azotique, de pureté de cet acide et du réactif à la diphénylcarbazine qui devaient être remplies pour qu'il soit possible de pratiquer avec certitude cette réaction dans l'application de la méthode de MÉNIÈRE. Enfin la question de

l'évaporation de l'acide nitrique a également attiré notre attention et nous avons étudié parmi les modes opératoires celui offrant le plus de sécurité contre la volatilisation du mercure.

Ce sont l'ensemble de ces essais et les conclusions auxquelles ils nous ont permis d'aboutir que nous exposons dans la deuxième partie de ce travail.

RECHERCHES PERSONNELLES

Le but de notre travail, ainsi que nous l'indiquions à la fin du chapitre précédent, était donc de rechercher les circonstances dans lesquelles la réaction à la diphényl-carbazide se montrait déficiente ou douteuse lorsqu'elle était pratiquée dans les conditions de la méthode de MÉNIÈRE. Nous nous proposons ensuite de préciser quels étaient les facteurs en cause et de rechercher, le cas échéant, les moyens propres à les neutraliser.

Nous nous sommes donc tout d'abord attaché, afin d'éliminer les causes d'erreur pouvant résulter du réactif, à préparer nous-mêmes un échantillon de diphényl-carbazide, suivant les indications de P. CAZENEUVE et MOREAU [11]. Puis ayant reconnu la sensibilité parfaite de notre réactif, nous l'avons appliqué à des résidus d'évaporation de différents échantillons d'acide nitrique additionnés de mercure en quantité convenable et évaporés dans les conditions de la méthode de MÉNIÈRE. Nous nous sommes alors trouvé en présence de nombreuses irrégularités dans les résultats ; irrégularités que nous avons d'abord imputées à la présence dans l'acide nitrique de substances empêchantes variables d'un échantil-

lon à l'autre. Après avoir passé en revue et examiné l'action d'un certain nombre de ces substances, nous avons entrepris de contrôler les résultats donnés par la diphénylcarbazine.

Pour cela, nous avons procédé à l'électrolyse des résidus avec cathode en or. Nous avons distillé le mercure recueilli dans un tube effilé et, par passage de vapeurs d'iode, nous avons transformé en iodure mercurique le dépôt fixé sur la paroi du tube. Les résultats obtenus, meilleurs qu'avec la diphénylcarbazine, ont toutefois attiré fortement notre attention sur les pertes importantes de mercure, résultant d'une évaporation trop poussée, même à basse température. Aussi nous sommes-nous appliqué à éliminer ces causes d'erreur en recherchant les conditions d'évaporation plus favorables et en contrôlant nos recherches par l'électrolyse. Les chiffres obtenus nous ont montré que la cause principale d'erreur résidait dans les conditions d'évaporation de l'acide nitrique qui sont nécessitées par la pratique de la réaction à la diphénylcarbazine. Malgré notre persévérance, nous n'avons pas pu trouver une technique susceptible à la fois de ménager le mercure et d'éliminer suffisamment l'acide nitrique pour que la réaction soit applicable.

Nous exposerons ici :

1° La préparation de nos réactifs ;

2° Les résultats obtenus en appliquant la réaction aux résidus d'évaporation de différents acides nitriques et les recherches, que nous avons faites, concernant l'influence que pourraient avoir sur la réaction diverses substances, impuretés possibles des acides nitriques ;

3° Les résultats donnés par l'électrolyse en opérant dans les mêmes conditions, c'est-à-dire sur 4 à 5 gouttes de résidu ;

4° Les essais d'amélioration dans la méthode d'évaporation de l'acide nitrique ;

5° Les résultats obtenus par l'électrolyse dans les conditions d'évaporation qui semblent le mieux convenir, c'est-à-dire dans un résidu de 10 à 15 centimètres cubes.

1. — Préparation des réactifs.

C'est aux indications données par P. CAZENEUVE et MOREAU [11] que nous nous sommes adressé pour préparer la diphenylcarbazide : « On chauffe vers 160° à 170° pendant une heure une molécule de carbonate diphenylique, soit 25 grammes, au sein de quatre molécules de phénylhydrazine, soit 50 grammes environ. Il se dégage des traces d'acide carbonique. Le liquide jaunit à peine. Par refroidissement, on obtient une masse cristalline blanc-jaunâtre qu'on reprend à chaud par 200 grammes d'alcool à 60° fortement acidifié par l'acide chlorhydrique pour enlever l'excès de phénylhydrazine. L'alcool coloré en jaune enlève le phénol formé et le chlorhydrate de phénylhydrazine. Deux nouvelles cristallisations dans l'alcool à 60° donnent le produit pur correspondant à l'analyse à la formule : $\text{CO}(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5)^2$. » Toutefois, lorsqu'il s'agit d'utiliser le produit comme réactif des sels de mercure, P. CAZENEUVE [12] conseille de le faire recristalliser une dernière fois dans l'acide acétique cristallisable ou l'acé-

tone, parce que l'alcool du commerce renfermant presque toujours des traces de cuivre ou de zinc : « on obtient « ainsi une combinaison moléculaire acétique ou acétonique de la carbazide qui perd ces composés vers 60°. »

Bien qu'ayant facilement conduit la préparation de notre produit jusqu'à cette dernière recristallisation et malgré que l'acide acétique employé ait été plusieurs fois congelé, nous avons vu notre produit, blanc auparavant, devenir entièrement violet au moment de la dessiccation à l'étuve. Une deuxième fabrication ayant eu le même sort, nous nous sommes contenté de faire recristalliser le produit dans l'alcool, après en avoir préparé une troisième dose à partir du carbonate de gaïacol qui donne sensiblement les mêmes résultats que le carbonate diphénylique. Le produit ainsi purifié et desséché est parfaitement blanc.

Pour la préparation du réactif à la diphénylcarbazide, nous avons suivi les indications de MÉNIÈRE dont nous nous sommes proposé d'utiliser la méthode [10] : « le « réactif s'obtient en faisant dissoudre à froid 0 gr. 25 « de diphénylcarbazide dans 100 grammes d'alcool à 40° « très pur. On laisse déposer vingt-quatre heures et on « filtre. » L'alcool est ainsi faiblement coloré en jaune.

Afin de contrôler la sensibilité de notre réactif, nous avons préparé une série de dilutions de nitrate mercurique renfermant depuis 0 gr. 01 % (un dix-millième) jusqu'à 0 gr. 000025 % (un quatre-millionième). Sur douze dilutions de différents degrés compris entre ces deux limites, nous avons fait agir notre réactif à raison de 1 centimètre cube pour 5 centimètres cubes de solution. Les teintes obtenues se dégradèrent du bleu franc

au rose violacé mais étaient parfaitement nettes même dans les dilutions les plus étendues.

Etant donc en possession d'un réactif suffisamment sensible, nous avons cherché à l'appliquer au cas de la méthode de MÉNIÈRE.

II. — Application de la réaction à la diphénylcarbazine aux résidus d'évaporation de différents acides nitriques.

Nous nous sommes attaché à déterminer si les causes pouvant empêcher la réaction de se produire étaient inhérentes à la technique d'évaporation ou provenaient de la nature de certains acides nitriques. Pour cela, nous avons entrepris de reproduire le dernier temps de la technique de MÉNIÈRE pour la recherche du mercure dans l'air, avec huit échantillons d'acide nitrique de différentes provenances. Les indications données par MÉNIÈRE se résument à ceci : « La solution acide, versée « dans une capsule, est évaporée très lentement à 50°. « Lorsqu'il ne reste plus que 4 à 5 gouttes du liquide, on « y verse 20 centimètres cubes d'eau distillée. »

La solution acide, dont parle ainsi MÉNIÈRE, est constituée par l'acide nitrique provenant des deux ballons de l'appareil d'absorption. Par la suite, il indique que l'on doit pratiquer ainsi la réaction à la diphénylcarbazine : « Les 20 centimètres cubes de la liqueur mercurielle de « l'opération précédente sont divisés en quatre parties « égales. La première partie, soit 5 centimètres cubes, « versée dans un tube gradué est additionnée de 1 centimètre cube de réactif. Deux cas peuvent se présenter « ici :

« 1° La teinte bleue obtenue est inférieure à la teinte
« n° 1 et il suffit de trouver la teinte similaire et de lire
« la quantité correspondante de mercure ;

« 2° Elle est superposable à la teinte maxima n° 1 et
« alors il faut recourir à la deuxième méthode car elle
« peut correspondre à toutes quantités égales ou supé-
« rieures à un dix-millième. »

Nous basant donc sur ces données, nous avons mesuré 200 centimètres cubes d'acide nitrique que nous avons placés dans une capsule à fond plat de 250 centimètres cubes, en verre Pyrex. Nous avons ajouté à cet acide nitrique 0 mgr. 5 de mercure sous la forme de 5 centimètres cubes d'une solution de nitrate mercurique renfermant 0 mgr. de mercure par centimètre cube. De cette façon, le résidu de l'évaporation, ramené à 20 centimètres cubes devra renfermer un quarante-millième de mercure, quantité comprise dans les régions de la gamme de MÉNIÈRE où la coloration est encore intense. Nous avons alors placé la capsule sur un réchaud électrique en aluminium, un triangle de quartz séparant le fond de la capsule de la surface chauffante et le tout installé sous une hotte. Au bout de quarante-huit heures, l'évaporation était terminée et le résidu de la capsule amené à quelques gouttes seulement. Ce résidu était ensuite repris par 20 centimètres cubes d'eau distillée et à 5 centimètres cubes de la solution on ajoutait 1 centimètre cube de réactif de CAZENEUVE.

Lorsque la réaction était négative, nous ajoutions à nouveau 0 mgr. 5 de mercure à l'état de nitrate dans la solution afin de nous rendre compte si c'étaient les conditions du milieu qui empêchaient vraiment la réaction

ou si celle-ci restait négative par suite de la volatilisation ou de la dissimulation du mercure.

D'autre part, afin d'éliminer les causes d'erreur dues à une volatilisation possible du mercure durant l'évaporation, nous avons répété les mêmes expériences en n'ajoutant le nitrate de mercure à l'acide nitrique que l'évaporation terminée, c'est-à-dire directement au résidu, étant certain ainsi d'avoir la totalité du mercure dans l'échantillon à essayer.

RÉSULTATS DE LA RÉACTION

RÉSIDUS ACIDES	MERCURE AJOUTÉ AVANT L'ÉVAPORATION	MERCURE AJOUTÉ DANS LES RÉSIDUS A RÉACTION NÉGATIVE	MERCURE AJOUTÉ AU RÉSIDU APRÈS L'ÉVAPORATION
N° 1	Réact. négative.	Réaction très positive.	Réaction bleue très faible.
N° 2 Echantillon redistillé.			Réact. positive.
N° 3 Echantillon redistillé.	Réact. négative.	Réact. positive.	
N° 4	Réaction moyennement positive.	Réact. positive.	Réact. positive.
N° 5	Réact. négative.	Réact. positive.	Réact. positive.
N° 6	Réact. négative.	Réact. négative.	Réact. négative.
N° 7	Réact. négative.	Réact. positive.	

Sur les résidus dont la réaction était négative, nous avons essayé de la rechercher avec une technique plus sensible, telle que celle au chloroforme préconisée par le *Formulaire des Hôpitaux militaires*. Malheureusement nous avons constaté que lorsqu'on agite du chloroforme avec le réactif à la diphénylcarbazine et un peu d'eau distillée, le chloroforme se colore en rose. Nous avons répété ces essais d'abord avec de l'eau bi-distillée, puis avec un autre échantillon de diphénylcarbazine qui avait été préparé par le Professeur CAZENEUVE. Les résultats ont toujours été les mêmes. Nous attribuons cette coloration rose à la présence de cuivre qui existe presque toujours à l'état de traces infimes dans les eaux distillées et dans l'alcool des réactifs. Quoi qu'il en soit, cette réaction parasite, très gênante, enlève beaucoup d'intérêt à la technique indiquée lorsqu'il s'agit de la recherche de faibles quantités de mercure. En appliquant cette technique à nos résidus d'évaporation, nous n'avons pu que confirmer avec certitude les réactions positives dont nous étions déjà sûrs.

Certains auteurs, d'autre part, (A. STAK et ZIMMERMANN [34]), afin de rendre plus sensible la réaction à la diphénylcarbazine, ont proposé de la soustraire à l'action empêchante de certaines substances, telles que les chlorures, en opérant en présence d'urée. Ce procédé, dont l'efficacité a d'ailleurs été contestée par THILÉNUS et WINZER, ne nous a pas paru ajouter suffisamment de sécurité à la réaction.

Par conséquent, nous nous en sommes tenus à la technique exposée, et les résultats obtenus et consignés dans le tableau précédent montrent que, lorsqu'on a ajouté le

mercure avant l'évaporation, il est presque impossible de le retrouver ensuite. Ce ne sont cependant pas les conditions du milieu qui s'opposent en principe à la réaction, puisqu'une addition ultérieure de mercure suffit à la produire. D'autre part, si l'addition de mercure n'a lieu qu'après l'évaporation de l'acide nitrique, la réaction est presque toujours positive. Il semble donc bien qu'il y ait eu volatilisation d'une partie ou de la totalité du mercure, et, de fait, si la température du liquide au début de l'opération est bien de 50°, au fur et à mesure que le volume diminue cette température s'élève et atteint finalement 70°.

Toutefois les résultats obtenus dans le cas de l'acide n° 1, et surtout dans le cas de l'acide n° 6, nous ont donné à penser que peut-être d'autres causes intervenaient pour empêcher la réaction de se produire. En effet, même l'addition de mercure dans le mélange n'arrive pas à la provoquer. Aussi, avant de rechercher les possibilités de volatilisation du mercure, avons-nous tenu à préciser un certain nombre de facteurs qui auraient pu influencer la réaction et les avons-nous étudiés successivement.

I. — Influence de l'acidité.

Nous avons préparé des solutions d'azotate mercurique à 1/40.000 de mercure, renfermant de l'acide nitrique en proportions telles que ces solutions correspondaient comme titre en acide à N/10, N/100, N/1.000, c'est-à-dire 0 gr. 63 %, 0 gr. 063 %, 0 gr. 0063 % d'acide azotique.

La réaction à la diphénylcarbazine, pratiquée sur ces solutions, nous a donné les résultats suivants :

N/10 = négative ; N/100 = positive ; N/1.000 = positive, ce qui confirme les données de MÉNIÈRE, puisqu'avec N/10 (0,63 %) la réaction est négative et que cet auteur n'élimine l'influence de l'acidité qu'à partir de 0,50 % seulement.

Influence de l'ion chlore.

Nous avons opéré en remplaçant l'azotate mercurique par le bichlorure de mercure et nous avons constaté ceci : La réaction se comporte comme précédemment si elle est pratiquée de suite après l'acidification de la solution de bichlorure par l'acide azotique, mais elle reste entièrement négative si on la réalise après une demi-heure de contact entre le bichlorure et l'acide azotique. Ceci nous a amené à penser à une formation possible d'eau régale qui aurait par la suite une action empêchante. Pour étudier ce phénomène, nous avons préparé deux solutions :

A) Azotate mercurique + Acide azotique.

B) Azotate mercurique + bichlorure de mercure + Acide azotique, ce qui impliquait dans la solution B la possibilité de formation d'eau régale.

Après une heure de contact, la réaction pratiquée dans les deux solutions (la solution A servant de témoin) a donné les mêmes résultats que précédemment :

N/10 = négative ; N/100 = positive ; N/1.000 = positive.

Par conséquent la formation d'eau régale n'expliquait rien.

Nous avons repris la réaction, en ajoutant à la solution B quelques gouttes de solution concentrée de chlorure de sodium, et nous avons constaté que les réactions antérieurement positives étaient maintenant entièrement négatives, ce qui nous conduisit à l'idée d'une action possible des ions chlore. C'est cette action que nous allons étudier en des milieux différents :

a) *En milieu neutre* : Dans le mélange bichlorure de mercure + chlorure de sodium, la réaction est faiblement positive.

b) *En milieu acide par acide azotique* : C'est-à-dire dans le mélange bichlorure de mercure + acide azotique + chlorure de sodium, la réaction est entièrement négative.

c) *En milieu acide par acide chlorhydrique* : Dans le milieu bichlorure de mercure + acide chlorhydrique, la réaction n'est positive, et encore faiblement, que pour une teneur en acide chlorhydrique correspondant à N/1.000.

Nous devons conclure que l'acidité intervient à N/10 pour azotate mercurique.

D'autre part, s'il y a des ions chlore, ceux-ci interviennent énergiquement en milieux acides.

Influence du fer.

Les acides nitriques du commerce renferment très fréquemment des traces de fer, et pratiquement il est très

difficile de les en débarrasser, même par distillation. Aussi nous sommes-nous appliqués à déterminer l'influence que ces légères quantités de fer pouvaient avoir sur la réaction.

Nous avons donc pratiqué la réaction à la diphenylcarbazide sur une solution d'azotate mercurique additionnée d'une forte quantité d'alun de fer ammoniacal. Nous avons fait de même sur un autre échantillon additionné de sulfate ferrique et acidifié par l'acide azotique. Nous sommes arrivés à ces conclusions que les sels ferriques ne gênent pas la réaction en milieux neutres, non plus qu'en milieux acides, à condition toutefois que cette acidité ne dépasse pas le taux prévu de 0,50 %.

Influence de l'aluminium.

Nous avons également pensé à l'influence qu'aurait pu avoir la fine poussière d'aluminium recouvrant le réchaud servant aux évaporations, et qui, sous l'influence de l'air chaud, aurait pu pénétrer dans le milieu, retenant le mercure, par suite du phénomène bien connu de l'activation de l'aluminium par le mercure. Et en fait, si on ajoute un peu de cette poussière à une solution d'azotate mercurique, elle en soustrait le mercure et le dissimule au réactif. Cette cause d'erreur est toutefois facile à éviter et nous l'avons éliminée en interposant une plaque d'amiante trouée entre le réchaud et la capsule.

En somme nous avons abouti à cette conclusion que, d'une part la réaction à la diphenylcarbazide était particulièrement délicate et que, d'autre part les causes de

volatilisation ou de dissimulation de faibles quantités de mercure recherchées étaient nombreuses. Par conséquent, il importait pour l'interprétation des résultats précédemment obtenus de reprendre les évaporations en contrôlant la présence ou la perte du mercure par un autre réactif qui remplisse les conditions d'être suffisamment sensible et d'échapper aux causes d'erreur dues à l'acidité, aux ions chlore, etc. Pour cela, nous nous sommes adressé à l'électrolyse, pour la technique de laquelle nous nous sommes reporté au traité d'OGIER et KOHN-ABREST [33], et aux indications données par MOREL, MOURIQUAND et POLICARD [30].

III. Comparaison des résultats donnés par la réaction à la diphenylcarbazide et par l'électrolyse.

Lorsque nous avons opéré la réaction sur des résidus provenant de solutions dans lesquelles le mercure avait été ajouté avant l'évaporation, les résultats ont été négatifs d'une façon presque générale. Pour contrôler les résultats négatifs de ces réactions, nous avons procédé à nouveau à l'évaporation de quelques-uns des acides nitriques préalablement essayés. Cette évaporation a été réalisée avec le dispositif déjà utilisé et muni d'un diaphragme d'amiante servant à empêcher le transport par convection de petites parcelles d'aluminium. Le résidu, soit 4 ou 5 gouttes, a été alors repris par 20 centimètres cubes d'eau distillée et sur 5 centimètres cubes de cette solution nous avons fait agir la diphenylcarbazide.

Nous avons ensuite soumis à l'électrolyse les 15 centimètres restant en suivant la technique ci-après :

Dans un becher de 150 centimètres cubes, on place les 15 centimètres cubes du liquide avec 1 centimètre cube environ d'acide azotique que l'on additionne de 100 centimètres cubes d'eau. Dans la solution ainsi obtenue, on plonge deux électrodes, l'une de platine, l'autre d'or. L'électrode de platine est reliée au pôle positif d'une batterie d'accumulateurs de deux éléments ; l'électrode d'or est reliée au pôle négatif. Sur le circuit est intercalé un rhéostat et un ampèremètre. On règle le rhéostat de telle façon que l'intensité du courant soit de 0 amp. 2. Au bout de 24 heures, temps suffisant pour avoir la certitude de la fixation complète du mercure, on siphonne le liquide, sans interrompre le courant, et à plusieurs reprises on remplit le bac d'eau distillée, afin de laver les électrodes. Enfin, après immersion dans un peu d'alcool, l'électrode d'or est séchée et introduite dans un tube de verre placé horizontalement et dont l'une des extrémités a été longuement effilée. Par la partie large du tube on fait arriver un courant de CO_2 desséché, tandis que le début de la partie effilée est entourée d'un manchon de papier filtre mouillé qui joue le rôle de réfrigérant. On chauffe alors, à l'aide d'une petite veilleuse, la partie du tube sur laquelle repose la lame d'or. Le mercure déposé sur la lame au cours de l'électrolyse distille dans la partie rétrécie du tube et vient s'y condenser, formant un dépôt grisâtre très visible à la loupe.

Lorsque la distillation est terminée, on retire la lame d'or et on lui substitue quelques parcelles d'iode. Au contact de la paroi chaude, l'iode se volatilise et les vapeurs entraînées par le courant de CO_2 arrivent en contact avec les vapeurs de mercure. La partie effilée du tube se

recouvre ainsi intérieurement d'un dépôt rougeâtre constitué à la fois par de l'iode et par du biiodure de mercure. On chauffe très légèrement ce dépôt avec la flamme de la veilleuse de façon à volatiliser l'iode dont les vapeurs sont expulsées par l'acide carbonique. Il reste ainsi un dépôt rouge très visible de biiodure de mercure.

En comparant la longueur du dépôt obtenu avec celle donnée par des quantités connues de mercure, on peut avoir une approximation de la quantité de métal recueilli sur la cathode.

Nous avons donc, concurremment avec la réaction à la diphénylcarbazine, utilisé ce procédé de détection du mercure sur les résidus d'évaporation de trois des acides nitriques précédemment essayés. L'acide N° 6, en particulier, était intéressant à vérifier par suite de la négativité totale des réactions à la diphénylcarbazine. Dans ces expériences, l'addition du mercure a toujours eu lieu avant l'évaporation.

Les résultats ont été les suivants :

Acides	Réaction à la diphénylcarbazine	Electrolyse
—	—	—
N° 1....	Réaction négative....	Pas de mercure.
N° 6....	Réaction négative....	Mercure abondant.
N° 7....	Réaction négative....	Un peu de mercure.

Ces résultats nous amènent à constater :

1° Que l'électrolyse nous a donné des conclusions positives, alors que par la diphénylcarbazine la réaction était restée négative.

2° Que dans l'un des cas le mercure avait complète-

ment disparu et que dans l'autre il en manquait une importante quantité.

De là nous pouvons conclure que si la réaction à la diphénylcarbazine est souvent déficiente par elle-même dans les conditions où nous l'utilisons, il n'en est pas moins vrai qu'il nous reste d'autre part à éviter des pertes de mercure qui manifestement se produisent en certains cas au cours de l'évaporation.

Nous avons recherché à quoi pouvaient être dues ces pertes de mercure et elles nous ont semblé pouvoir être liées à deux causes :

I. — La forme des capsules. — Nous avons opéré dans une capsule à fond plat ; dans un pareil récipient, à la fin de l'opération, le résidu de 4 à 5 gouttes couvre à peine le fond. Aussi dans les régions découvertes, exposées à la surchauffe, le mercure peut être volatilisé :

II. — Le fait que par suite de notre dispositif de chauffe, la température du liquide s'élève progressivement au fur et à mesure que le volume diminue.

Cela nous a amené à reprendre une série d'évaporations en modifiant notre dispositif.

IV. — Etude des conditions optima de l'évaporation des solutions nitriques.

Nous nous sommes tout d'abord attaché à supprimer cette élévation progressive de la température résultant de la diminution de volume du liquide dans la capsule. Pour cela, nous nous sommes adressé, non plus au dis-

positif à chauffage électrique, mais à une étuve en fonte émaillée de Wiessneg. Cette étuve comporte de doubles parois entre lesquelles circule de l'air. Cet air est chauffé par l'intermédiaire d'un bain de sable, au moyen de rampes à gaz. Nous avons dû modifier ce système de chauffage, car la température relativement basse à laquelle nous faisons fonctionner l'appareil nous obligeait à donner un débit de gaz trop faible dans la rampe. Nous avons remplacé le dispositif à gaz par un chauffage électrique qui maintenait d'une façon parfaite, à l'intérieur de l'étuve, la température entre 50 et 60 degrés. De cette façon, nous étions assuré de ne pas dépasser la limite de température préconisée par MÉNIÈRE.

D'autre part, afin de nous rendre compte de l'influence possible de la forme des capsules (fond rond ou plat), nous nous sommes servi simultanément de trois capsules dont deux à fond rond et la troisième était celle à fond plat en verre Pyrex, qui nous avait servi antérieurement. Nous avons placé dans chacune de ces trois capsules 200 centimètres cubes d'acide nitrique additionné de 0 mgr. 5 de mercure et les avons portées à l'étuve.

L'évaporation ainsi pratiquée est extrêmement longue et il nous a fallu exactement sept jours pour obtenir un résidu suffisamment faible (quelques gouttes), pour que la réaction à la diphénylcarbazine puisse être appliquée suivant la technique de MÉNIÈRE. Les résidus de ces trois capsules ont donc été repris respectivement par 20 centimètres cubes d'eau distillée et sur un échantillon de chacune de ces solutions nous avons pratiqué la réaction à la diphénylcarbazine ; les trois réactions ont été négatives.

Nous avons soumis les autres parties des solutions à l'électrolyse et les résultats fournis par cette méthode ont été les suivants :

- Capsule à fond rond N° 1.. Pas de mercure.
- Capsule à fond rond N° 2.. Pas de mercure.
- Capsule à fond plat..... Un peu de mercure.

Nous devons noter également que le résidu de la capsule à fond plat était légèrement plus abondant que celui des deux autres. Peut-être devons-nous rattacher à ce fait la présence d'un léger reste de mercure, alors que ce métal semble s'être totalement volatilisé dans les deux autres capsules.

Du résultat de ces trois expériences, nous devons conclure qu'à la température constante de 50°, il n'est pas possible de conserver 0 mgr. 5 de mercure dans le faible résidu d'évaporation de quelques gouttes que nécessite l'application de la réaction à la diphénylcarbazide.

Evaporation dans le vide à 50°. — Comme cause de cette perte de mercure, on aurait pu incriminer encore la longue durée d'évaporation. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons cherché à en réduire la durée en pratiquant cette évaporation à 50° et dans le vide. Nous avons donc chauffé la solution acide au bain-marie à 50° dans un ballon où régnait un vide de 12 millimètres. Les vapeurs d'acide nitrique qui distillaient étaient arrêtées successivement par un réfrigérant, puis par une colonne de chaux. Nous avons remarqué que la distillation de l'acide nitrique était extrêmement lente et que l'emploi de cette méthode ne présentait aucun avantage de rapidité bien marqué sur l'évaporation simple à l'étuve que

nous avons tout d'abord pratiquée. Nous avons cherché à activer l'évaporation et pour obtenir une distillation lente, mais marquée, nous avons dû chauffer le bain-marie jusque vers 90°. Quoi qu'il en soit, le résidu soumis à l'électrolyse ne contenait plus de mercure.

Evaporation dans le vide sans élévation de température. — Nous avons enfin tenu à essayer l'évaporation dans le vide, sans élévation de température, voici le résultat de nos expériences :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Nous avons évaporé dans le vide, sous une cloche, en présence d'acide sulfurique concentré et de quelques fragments de potasse : 25 centimètres cubes d'acide nitrique pur Poulenc + 75 centimètres cubes d'eau distillée + 5 centimètres cubes de la solution de nitrate mercurique correspondant à 0 mgr. 5 de mercure.

L'évaporation, pour venir à sec, a pris 10 jours. Nous avons repris le résidu par 20 centimètres cubes d'eau distillée et avons pratiqué la réaction à la diphénylcarbazine, avec et sans chloroforme sur cette solution d'abord, puis sur de l'eau distillée témoin et enfin sur une solution mercurique à 5 centimètres cubes de la solution de nitrate de mercure déjà employée dans 15 centimètres cubes d'eau distillée.

Nous avons noté les résultats suivants :

1. — *Solution suspecte.* — La superposition du réactif à la diphénylcarbazine donne à peine à la séparation un anneau visible très faible et, quand on agite le mélange,

une coloration rose très pâle à laquelle il serait impossible d'attacher une signification. On agite avec du chloroformé, dans ce cas le chloroforme se colore fortement, mais en rouge pourpre, coloration qui n'est pas du tout identique à la coloration violet-pensée du témoin mercuriel que l'on verra plus loin.

En somme, il serait très difficile de se prononcer sur des résultats pareils, surtout si on les compare avec ceux donnés par les témoins suivants.

II. — *Témoin : Eau distillée.* — La superposition du réactif ne donne pas trace d'anneau. Le mélange donne une coloration jaune faible, très légèrement orangée qui, évidemment, se différencie de la coloration faible donnée dans ces conditions par la liqueur suspecte, mais la différence n'est pas suffisante pour qu'on puisse se prononcer d'une manière très catégorique.

Si on agite avec du chloroforme, le chloroforme est coloré en rouge groseille qu'un examen attentif différencie de la couleur pourpre donnée par la liqueur suspecte, mais là encore la différence constatée n'est pas très significative.

III. — *Solution mercurielle* renfermant 0 mgr. 5 de mercure dans 20 centimètres cubes d'eau servant de témoin : la superposition du réactif donne immédiatement une légère zone violet-pensée et le mélange prend une teinte violet foncé qui, lorsqu'on la compare avec la teinte donnée par la liqueur suspecte, fait ressortir une différence notable, telle qu'un expert n'osera jamais se prononcer sur la présence comparative du mercure dans la liqueur suspecte.

En agitant avec du chloroforme, celui-ci est coloré en violet-pensée très foncé, avec une teinte qui se différencie très nettement de celle donnée par la liqueur suspecte.

En définitive, il semble que, par ces examens directs et comparés, l'évaporation dans le vide ait laissé échapper une forte proportion de mercure et qu'on n'ait plus, dans la liqueur suspecte, que des traces de composé mercuriel.

IV. — *Vérification par l'électrolyse.* — Il a été impossible de déceler par l'électrolyse la moindre trace de mercure dans le résidu de l'évaporation.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

On a placé dans le vide 100 centimètres cubes d'acide nitrique pur concentré additionnés de 0 mgr. 5 de mercure (sous forme de nitrate mercurique). Malgré la présence de potasse en fragments et d'acide sulfurique fréquemment renouvelés, l'évaporation a été extrêmement lente (cinq semaines).

I. — *Réaction à la diphénylcarbazine.* — Nous l'avons pratiquée dans les mêmes conditions que pour la première expérience et les résultats ont été également négatifs.

II. — *Electrolyse.* — Par contre cette méthode nous a permis de déceler une quantité de mercure très importante comparable à la quantité introduite dans l'acide nitrique avant l'expérience.

En résumé, de ces groupes d'essais, il semble résulter

que si, par évaporation dans le vide, sans élévation de température, on peut arriver à éliminer l'acide nitrique tout en conservant le mercure, par contre la durée très grande (cinq semaines) de cette opération constitue un premier écueil. D'autre part, l'emploi de la réaction à la diphénylamine est loin de donner des indications sûres, même lorsque le mercure est encore présent en notables quantités.

V. — Evaporation de l'acide nitrique dans le cas de la recherche du mercure par l'électrolyse.

Si les techniques, mises en œuvre jusqu'à présent, ne paraissaient pas nous avoir donné de résultats satisfaisants, il nous a semblé toutefois possible d'envisager un résidu où l'évaporation aurait été moins poussée, c'est-à-dire amenée vers 10 à 15 centimètres cubes au lieu de 4 à 5 gouttes. Dans un tel résidu, la réaction à la diphénylcarbazine n'était plus réalisable par suite du trop grand excès d'acide nitrique, mais, par contre, nous pouvions toujours le soumettre à l'électrolyse. Ainsi avons-nous estimé qu'il était intéressant d'étudier comment se comportait la méthode électrolytique vis-à-vis d'une solution résiduelle moins concentrée que dans la méthode de MÉNIÈRE.

Dans cette dernière série d'expériences, laissant complètement la réaction à la diphénylcarbazine, nous nous sommes attaché à rechercher le mercure uniquement par l'électrolyse.

Reprenant donc notre premier dispositif, nous avons pratiqué l'évaporation dans une capsule Pyrex à fond

plat chauffée par un réchaud électrique sur lequel nous avons placé un diaphragme d'amiante percé de trous. Nous avons arrêté l'évaporation lorsque le résidu a été amené vers 10 à 15 centimètres cubes. Ce résidu, dilué à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée, a été ensuite soumis à l'électrolyse dans les conditions décrites précédemment et le mercure distillé dans des tubes effilés suivant la méthode déjà employée.

En opérant avec l'échantillon d'acide nitrique n° 6, nous avons retrouvé le mercure en quantité très abondante.

Nous avons recommencé l'expérience sur un autre échantillon d'acide nitrique (n° 7), en chauffant jusqu'à 80° pour activer l'évaporation et arrêtant celle-ci lorsque le résidu était environ de 10 à 15 centimètres cubes. Dans ce cas encore, la caractérisation du mercure a été facile et très nette.

Il apparaît donc que l'évaporation de l'acide nitrique contenant du mercure, même en quantité infime, est parfaitement possible sans perte de ce métal, à condition de ne pas pousser trop loin cette évaporation. La volatilisation du mercure semble ne se produire que lorsque le résidu devient trop faible. Ce fait, malheureusement, paraît devoir nous enlever la possibilité d'utiliser la réaction à la diphénylcarbazine dans les conditions que nous indique la méthode de MÉNIÈRE ; surtout si l'on tient compte, par ailleurs, que cette réaction est sujette à de nombreuses causes d'erreurs : influence empêchante des ions chlore et peut-être d'autres substances, et sensibilité trop grande vis-à-vis d'autres métaux : le cuivre en particulier.

OBSERVATION

M. le Professeur MOREL nous a communiqué les résultats d'une recherche quantitative du mercure dans l'air expulsé par le moyen d'un ventilateur d'un atelier, faisant partie d'une manufacture de chapeaux de feutre. Cette recherche a été effectuée en 1929 à la demande de la direction de cette usine, soucieuse de l'hygiène de son personnel et cherchant à se rendre compte si cette expulsion avait, de ce point de vue, sa raison d'être. La méthode qu'il a suivie pour caractériser et doser cet élément toxique, sous toutes les formes où il pouvait exister dans l'air soumis à son analyse : nitrate et autres sels de mercure, provenant du secrétage des poils de lapin, vapeurs du métal pouvant avoir comme origine diverses actions réductrices sur les dits sels, a été celle que nous préconisons à la suite de nos recherches personnelles.

Un grand volume d'air (0 m. c. 900), prélevé au voisinage du ventilateur, a été entraîné par aspiration à travers deux barboteurs à acide nitrique bouillant, identiques à ceux que préconise la méthode de MÉNIÈRE, à une vitesse de quatre litres à la minute. L'acide nitrique employé était de l'acide officinal de densité 1,39, ayant subi une purification supplémentaire par distillation à l'aide d'une colonne de VIGREUX et ayant été essayé du

point de vue de l'absence complète de toute trace de composé mercuriel.

Après ce barbotage, les 200 grammes d'acide retirés des deux ballons à réfrigérant de MÉNIÈRE ont été versés dans une capsule en verre Pyrex, qui a été chauffée sur une plaque métallique, chauffée elle-même électriquement, pendant trois jours dans une chapelle d'aspiration. La température du liquide n'a pas dépassé 50° pendant toute l'évaporation, qui a été conduite jusqu'à un résidu de 1 centimètre cube environ.

Ce résidu a été additionné de 25 centimètres cubes d'eau distillée. La solution aqueuse obtenue ne donnait aucune réaction positive avec le réactif à la diphénylcarbazide. Elle a été, après addition de 1 centimètre cube d'acide nitrique, soumise à l'électrolyse pendant 18 heures consécutives entre deux électrodes, d'une de platine et l'autre en or, de 6 centimètres de hauteur et de 1 centimètre de largeur, suivant les indications précisées dans le traité de chimie toxicologique d'OGIER et KOHN-ABREST, c'est-à-dire avec un courant de 4 volts et 0,2 ampère, produit par une batterie de deux accumulateurs de 2 volts et 45 A. H. en série.

La lame d'or lavée, sans interruption de courant, par l'eau distillée, puis à l'alcool et séchée rapidement à froid, a été chauffée doucement dans un tube, parcouru par un courant d'acide carbonique sec, et soudé à un tube de 15 centimètres de long et 0 cent. 2 de diamètre, refroidi suivant les indications de Barthé par une enveloppe en papier humectée d'eau froide. Ensuite, le dépôt grisâtre formé dans ce tube étroit a été soumis aux vapeurs d'iode : il s'est transformé en un dépôt rouge vif,

d'aspect cristallin, présentant tous les caractères de l'iodure mercurique, permettant ainsi de conclure nettement à la présence de ce métal dans l'air et aussi d'en déterminer approximativement les proportions. En effet, par comparaison avec une échelle de dépôts d'iodure mercurique, obtenue avec des solutions titrées de sels de mercure, traitées de la même manière que celle provenant de l'évaporation de l'acide nitrique et ayant été soumis au barbotage de l'air, il a été possible de fixer l'importance de ce dépôt à 0 mgr. 3.

Cette constatation était intéressante du point de vue de l'hygiène industrielle. En effet, si l'on admet que la quantité d'air inhalée par un homme est de 600 litres à l'heure, l'inhalation d'un air renfermant 0 mgr. 3 par 900 décimètres cubes l'exposerait à absorber près de 0 mgr. 2 de ce métal à l'heure, soit un milligramme et demi en une journée de huit heures.

Une telle absorption, si elle se prolongeait, pourrait exposer les ouvriers à une lente intoxication chronique, qui se traduirait au début par divers symptômes d'anémie et par un tremblement décrit par les médecins, qui se sont occupés d'hydrargyrisme professionnel.

Aussi l'air de l'atelier, soumis à l'analyse, a-t-il été jugé comme devant continuer à être expulsé au dehors, ce que la manufacture, où se trouvait cet atelier, pratiquait, du reste, depuis sa construction, d'une manière continue et très efficace, et comme ne devant pas être ramené, sous le prétexte d'une économie de chauffage, quelque intéressante que celle-ci pût paraître, dans les salles d'où on l'expulsait jusqu'au moment où s'était posée la question de l'opportunité de la continuation de cette mesure.

CONCLUSIONS

En somme, les expériences auxquelles nous nous sommes livré et que nous venons d'exposer dans ce travail, nous ont amené aux conclusions suivantes :

I. — La réaction bleue que donnent les sels de mercure avec la diphénylcarbazine est une réaction très sensible, mais sujette à beaucoup d'influences pouvant conduire à des erreurs :

A. — Cette réaction est très contrariée par certains facteurs, notamment l'acidité du milieu, la présence de l'ion chlore.

B. — Elle est d'une trop grande sensibilité vis-à-vis d'autres métaux, comme le cuivre par exemple, qui peuvent exister à l'état d'impuretés dans l'échantillon essayé.

II. — La méthode de MÉNIÈRE implique, pour l'application de la réaction à la diphénylcarbazine, une élimination par évaporation très poussée de l'acide nitrique ayant servi à recueillir les vapeurs de mercure. Or, cette évaporation à 4 ou 5 gouttes de résidu, est impossible sans perte de mercure, même dans le vide et à basse température.

III. — Par contre, si on arrête cette opération vers 10 ou 15 centimètres cubes, il est parfaitement possible d'avoir un résidu contenant tout le mercure de la solution azotique initiale. Or, sur un tel résidu, l'électrolyse est toujours possible. Il sera donc facile de suivre la technique déjà indiquée par les traités de toxicologie, par exemple celui de OGIER et KOHN-ABREST [33], et par des expérimentateurs comme MM. MOREL, MOURIGUAND et POLICARD [30], c'est-à-dire la volatilisation du mercure déposé sur la cathode or dans un tube effilé et caractérisation à l'état de biiodure de mercure.

Dans ces conditions, lorsque le mercure a été capté dans l'acide nitrique, l'électrolyse nous semble la seule méthode vraiment sûre, car seule elle peut s'accommoder d'un résidu renfermant encore 10 à 15 centimètres cubes d'acide nitrique. Sa sensibilité est suffisante et elle laisse entre les mains de l'expert un test parfaitement stable.

Le Président de la Thèse

MOREL.

Vu :

Pour le Doyen :

L'Assesseur,

ETIENNE ROLLET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 25 juin 1930.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

JOSEPH GHEUSI.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. ATANASIU. — Sur l'électrotimétrie de quelques éléments par voie de précipitation. *J. Ch. Phys.*, 1926, t. XXIII, p. 501-514.
- [2] L. BARTHE. — Toxicologie chimique. Vigot, Paris, 1918.
- [3] P. BELLON. — *Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale*, 1912, (4), t. XVII, p. 353.
- [4] E. BILMANN et THAULOW. — Sur le dosage titrimétrique du mercure. *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. XXIX, p. 587.
- [5] Ch. BIOT. — *Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale*, 1922, (4), t. XXXVII, p. 184. D'après : *Bulletin du Service médical du Travail de Belgique*, 1921, nos 1 et 2.
- [6] A. BLOMQUIST. — *Journal de Phar. et de Chim.*, 1913, (7), t. VIII, p. 8-15, 71-75, 112-118, 166-172.
- [7] W. BÖTTGER. — Sur la pratique de l'analyse électrolytique. *Bull. Soc. Ch.*, 1921, t. XXX, p. 1266.
- [8] H.-S. BOOTH, N.-E. SCHREIBER et K.-G. ZWICK. — *Bull. Soc. Ch.*, 1926, t. XL, p. 1242. D'après : *An. Chem. Soc.*, 1925, t. XLVIII, p. 1815-1823.
- [9] D. BROUN, F. KAYSER et J. SFIRAS. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1930, t. XII, p. 504.
- [10] H. BUEHTALA. — Nouvelle méthode de dosage du mercure dans l'urine et les tissus. — Manière de se comporter du mercure administré par préparation thérapeutique vis-à-vis de l'homme et des animaux. *Bull. Soc. Chim.*, 1913, t. XIV, p. 1108. D'après : *Zeit. f. Physiol. Ch.*, février 1913, t. LXXXIII, p. 249-303.

- [11] P. CAZENEUVE et MOREAU. — Sur la préparation des carbazides. Action des hydrazines sur les carbonates phénoliques. *Bull. Soc. Ch.*, 1900, t. XXIII, p. 51.
- [12] P. CAZENEUVE. — Recherches sur la diphenyl-carbazide symétrique. Composés organométalliques de la diphenylcarbazone. *Bull. Soc. Ch.*, 1900, t. XXIII, p. 592-701.
- [13] DENIGÈS. — *Précis de Chimie analytique*. Un volume, p. 1126. Maloine, Paris.
- [14] C. DUCCINI. — Sur une nouvelle méthode de détermination quantitative du mercure à l'état métallique. *Bull. Soc. Ch.*, 1914, t. XVI, p. 383. D'après : *Gazz. Chim. Ital.*, décembre 1913, (2), t. XIII, p. 693-699.
- [15] *Formulaire des Hôpitaux militaires*, 1915, t. II, p. 253.
- [16] GUZMAUN et POCH. — Electro-analyse du mercure sans électrode de platine. *Bull. Soc. Ch.*, 1920, t. XXVIII, p. 253. D'après : *Ann. Soc. Esp. Ph. Ch.*, décembre 1918, t. XVI, p. 742-755.
- [17] A. HALLER, Ch. GIRARD. — *Mémento du Chimiste*. Un volume, p. 806. Dunod et Pinat, éditeurs.
- [18] A. HÉBERT et HEIM. — *Valeur respective des méthodes de caractérisation et de dosage des vapeurs et des poussières mercurielles dans l'atmosphère des ateliers. Applications à l'étude hygiénique des industries hydrargyriques*. Une brochure, p. 14. Paris, 1909.
- [19] A. HÉBERT et F. HEIM. — *Dispositifs pratiques d'aspiration pour le prélèvement des gaz, vapeurs et poussières dans les atmosphères industrielles*. Une brochure, p. 7. Paris, 1909.
- [20] A. DE HEENS. — Etude sur le dosage du mercure par voie électrolytique rapide. *Bull. Soc. Ch. Belgique*, 1922, t. XXVI, n° 10, p. 302-323.
- [21] HEIM et HÉBERT. — Hydrargyrisme professionnel. Caractérisation du mercure dans les tissus et les liquides de l'organisme. Réaction hématique de l'hydrargyrisme professionnel. *Annales d'Hygiène publ. et de Méd. lég.*, 1913, (4), t. XIX, p. 561. D'après : *Recherches sur l'Hygiène du travail*. Dunod et Pinat, éditeurs, 1910.

- [22] KLING et LASSIEUR. — Electro-analyse rapide. *Ann. Chim. anal. et Ch. app.*, juin 1922, (2), t. IV, p. 174-177.
- [23] KOHN-ABREST. — *Ann. Ch. anal.*, 1925, (2), t. VII, n° 12, p. 353-355.
- [24] A. LASSIEUR. — Dosage par électrolyse rapide. Conférence faite à la Soc. Ch. de France. *Bull. Soc. Ch.*, 1922, t. XXIX, p. 753.
- [25] LESCOEUR. — *Bull. Soc. Ch.*, 1897, (3), t. XVII, p. 707.
- [26] LOMHOLT et J.-A. CHRISTIANSEN. — Dosage de petites quantités de mercure dans les organes. *Bull. Soc. Ch.*, 1915, t. XVIII, p. 587. D'après : *Biochem. Zeitscher.*, septembre 1913, t. LV, p. 216-223.
- [27] LOMHOLT et J.-A. CHRISTIANSEN. — Détermination de petites quantités de mercure dans les substances organiques. *Bull. Soc. Ch.*, 1920, t. XXVIII, p. 203. D'après : *Biochem. Zeitscher.* 1917, t. LXXXI, p. 356-378.
- [28] P. MÉNIÈRE. — Nouvelle méthode de dosage de la vapeur de mercure dans l'air. *C. R. Acad. Sc.*, 1908, (1), t. CXLVI. (Note présentée par A. GAUTHIER.)
- [29] A.-S. MINOT. — Dosage du mercure dans le feutre à chapeau. *Ch. et Industrie*, 1924, t. XI, p. 701. D'après : *J. Ind. Hyg.*, 1922, t. IV, n° 6, p. 253-255.
- [30] MOREL, MOURIQUAND et POLICARD. — *Journ. Physiol. et Pathol. gén.*, 1912.
- [31] L. MOSER et M. NIESSNER. — Emploi de l'acide hypophosphoreux en analyse gravimétrique. Dosage du mercure, de l'or et du palladium et séparation des autres métaux. *Bull. Soc. Ch.*, 1924, t. XXXVI, p. 906. D'après : *Zeit. Anal. Ch.*, 1924, t. LXIII, p. 240-252.
- [32] B.-W. NORDLANDER. — Un nouveau détecteur de la vapeur de mercure : le sulfure de sélénium. *Bul. Soc. Ch.*, t. XLII, p. 983 ; *Ind. and Engl. Chem.*, 1927, t. XIX, p. 518-522.
- [33] OGIER et KOHN-ABREST. — *Chimie toxicologique*. Doin, Paris, 1924.

- [34] A. STARK et ZINMERMANN. — *Z. Angew. Chem.*, 1929, t. XLI, p. 284, et 1929, t. XLI, p. 429. Cité d'après : *Chimie et Industrie*, 1929, t. XXII, p. 1094.
- [35] N. TARUGI. — *Bull. Soc. Ch.*, 1906, t. XXXVI, p. 681. D'après : *Gazz. Chim. Ital.*, 1904, (2), t. XXXIV, p. 486-492.
- [36] TREADWELL et M. BOLL. — *Manuel de Chimie analytique*. Dunod, Paris, 1920.
- [37] W.-D. TREADWELL et L. WEISS. — Contribution à la théorie des titrages électrométriques. *Bull. Soc. Ch.*, 1921, t. XXX, p. 227. D'après : *Helv. Chem.*, 1919, t. II, p. 672, 680, 697.
- [38] G. VITTE. — *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1930, t. XII, p. 510.
- [39] E. ZINTL et G. RIENÄEKER. — Détermination potentiométrique du mercure seul et en présence d'autres métaux. *Bull. Soc. Ch.*, 1926, t. XL, p. 1335. D'après : *Zeit. Anorg. Ch.*, 1926, t. CLV, p. 84-90
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
MÉTHODES DE DOSAGE DE LA VAPEUR DE MERCURE DANS L'AIR	13
I. — Prélèvement de l'air à analyser.....	13
II. — Fixation du mercure contenu dans l'air.....	15
III. — Procédés de détection simple de la vapeur de mercure	16
IV. — Dosage du mercure fixé.....	17
RECHERCHES PERSONNELLES.....	31
I. — Préparation des réactifs.....	33
II. — Application de la réaction à la diphenyl- carbazine aux résidus d'évaporation de différents acides nitriques.....	35
III. — Comparaison des résultats donnés par la réac- tion à la diphenylcarbazine et par l'électro- lyse	43
IV. — Etude des conditions optima de l'évaporation des solutions nitriques.....	46
V. — Evaporation de l'acide nitrique dans le cas de la recherche du mercure par l'électrolyse..	52
OBSERVATION	55
CONCLUSIONS	59
BIBLIOGRAPHIE	61



